Untersuchungen

über die

chemische Zusammensetzung

der

harten Zahnsubstanzen

des Menschen

in verschiedenen Altersstufen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

vorgelegt von

Zahnarzt **C. Kühns**

aus Lüneburg.

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Februar 1895.

Leipzig,

Druck von A. Th. Engelhardt.

1895.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0013

Dem Andenken

seiner teuren Eltern

gewidmet.

Die chemische Zusammensetzung der harten Zahngewebe des Menschen ist seit langem Gegenstand der Untersuchung gewesen, ohne dass diese — was vielleicht auch durch Altersverschiedenheiten, pathologische, individuelle und Raceneinflüsse erklärlich erscheint, bislang zu stets übereinstimmenden Resultaten geführt hätten.

Noch grössere Differenzen ergeben die Analysen der verschiedenen Thierzähne, sowohl unter sich, als verglichen mit menschlichen Zähnen. So enthält nach Tomes[1]) das Dentin vieler Säugethiere erheblich mehr phosphorsaure Magnesia als das menschliche, nach v. Bibra[2]) sollen die Zähne der Pachydermen besonders reich daran sein.

Neben der zweifellos verschiedenen Zusammensetzung sind es aber auch die von den verschiedenen Forschern verschiedenartig ausgeführten Vorbereitungen des Materials und die mitunter recht oberflächliche Trennung des Schmelzes vom Dentin und Zahncement, was mit den abweichenden Untersuchungsmethoden selbst, sogar in wesentlichen Punkten, erhebliche Differenzen ergeben hat.

Besondere Schwierigkeiten bedingt die Verbindung der organischen mit den anorganischen Körpern, und es ist eine noch offene Frage[3]), ob beide nur mechanisch mit einander vermengt (nach physikalischen Grundsätzen im Zahnknorpel niedergeschlagene Salze) oder auch chemisch mit einander vereinigt sind, eine Frage, die auf die chemische Berechnung der gefundenen Resultate einwirken muss und wohl kaum durch die Analyse der Zahnsubstanzen allein wird entschieden werden können.

---

1) Charles S. Tomes, Manual of dental anatomy human and comparative, p. 43.

2) v. Bibra, Chemische Untersuchungen über die Knochen und Zähne, S. 287. 1844.

3) Hoppe-Seyler, Physiolog. Chemie.

Miller[1]) sagt darüber: „Es ist dies eine für das Verständniss gewisser pathologischer Erscheinungen an den Zähnen wichtige Frage. Wie schon betont, sind die Schwankungen im Salzgehalt des Zahnbeines in keiner Weise hinreichend gross, um die Schwankungen in der Härte desselben zu erklären. Handelt es sich aber um eine chemische Verbindung zwischen den organischen und anorganischen Bestandtheilen des Zahnes, so würde man, je nachdem die Verbindung eine feste oder lockere wäre, hartes oder weiches Zahnbein zu erwarten haben."

Die Gesichtspunkte, welche Verfasser bei vorliegender Arbeit geleitet haben, waren folgende:

Es ist eine genügend bestätigte Erscheinung, dass sowohl der physikalische Härtegrad als die chemische Widerstandsfähigkeit der menschlichen Zähne eine sehr verschieden grosse ist. Während manches Dentin sich mit dem Excavator leicht schneiden lässt, setzt anderes demselben bedeutenden Widerstand entgegen.

Der Härtegrad des Schmelzes wird meistens[2]) als zwischen 5 und 6 der Mohs'schen Scala angegeben, d. h. zwischen Apatit und Feldspat, aber die täglichen Erfahrungen der Zahnärzte beim Behandeln desselben mit Stahlbohrern zeigen erhebliche Differenzen. Allgemein wird den gelblich gefärbten Zähnen eine höhere Härte und Widerstandsfähigkeit zugeschrieben, als den weisslichen und blau-weissen Zähnen. Wenige Untersuchungen, welche Verfasser über den Härtegrad des Schmelzes anstellte, ergaben, dass von 82 Zähnen männlicher Personen 62 grau-gelbe den Härtegrad 5 bis 6, 20 gelb-weisse den von 6 hatten, 26 weissliche Zähne weiblicher Personen den Härtegrad 7 bis 8 aufwiesen.

Diese Untersuchungen sind jedoch nicht als abgeschlossen zu betrachten, einmal da ihre Ausdehnung nicht genügend ist, um Schlüsse zu folgern, und da andererseits die Variationen im Härtegrade viel erheblicher sind, als dass sie durch die grossen Stufen der Mohs'schen Scala zweckmässig classificirt werden könnten.

Wedl[3]) behauptet, dass der Schmelz, der mit Stahl Funken giebt, schon auf dem Härtegrade 7 stände, dass das specifische Gewicht und die Dichte der Zähne erheblichen Differenzen unter-

1) Miller, Die Mikroorganismen der Mundhöhle, S. 115.
2) u. 3) Wedl, Pathologie der Zähne, S. 11.

worfen sei, und er fordert auf zu weiteren Untersuchungen hinsichtlich der individuellen und Altersverschiedenheit derselben.

Weit grösseren Schwankungen sind die Zähne unterworfen hinsichtlich ihrer Widerstandsfähigkeit gegen die chemischen und parasitären Einflüsse der Mundhöhle.

Neben bis ins Alter hinein dauernd intacten Zähnen finden wir andere Gebisse, die schon in frühester Jugend, kaum nach dem Durchbruch, der völligen Zerstörung verfallen sind. Es ist eine noch der Lösung sehr entfernte Aufgabe, die disponirenden Ursachen für diese Erscheinung aufzufinden, und ein jeder Beitrag, der das Wechselverhältniss zwischen Ursache und Wirkung, zwischen Ernährung und Zusammensetzung der Organe, zwischen kosmischen, tellurischen, individuellen und Raceneinflüssen und den dadurch gezeitigten Veränderungen im normalen Aufbau der Zähne zu beleuchten und zu erklären im stande ist, hat bei der selbst-hygieinischen und eminent wichtigen physiologischen Bedeutung der Zähne für die normale Function des Gesammtorganismus und die Lebensdauer Anspruch auf allgemeines Interesse.

Fast zweifellos muss es erscheinen, dass die geringere Widerstandsfähigkeit abhängig ist von ihrer chemischen Zusammensetzung, sowohl von dem Mischungsverhältniss als dem mehr oder minder grossen Zusammenhang zwischen dem organischen Aufbau und den darin abgelagerten Mineralstoffen der Zähne.

Sollen Abweichungen erkannt und festgestellt werden, so ist das nur möglich, wenn normale Verhältnisse bekannt sind. Trotz mancher dieses Thema behandelnder Untersuchungen sagt Hoppe-Seyler: Untersuchungen über die quantitative Zusammensetzung des Zahnbeines liegen noch nicht genügend vor. Aeltere Analysen sind vorhanden, stimmen aber wenig überein.

Verfasser hatte sich zur Aufgabe gestellt, in drei möglichst getrennten Altersklassen einmal das Verhältniss zwischen organischen und anorganischen Bestandtheilen festzustellen, sodann von letzteren wieder deren wesentlichsten Bestandtheile, die Mengen von Kalk und Phosphorsäure.

Dieselben machen im Zahn etwa 72 Proc., in der Zahnasche etwa 90 Proc. aus, so dass deren quantitatives Verhältniss festzustellen genügend erscheint, um daraus Folgerungen für deren normale Beschaffenheit zu ziehen und für therapeutische Folgerungen

Boden zu gewinnen. Aus diesem Gesichtspunkte konnte es als unwesentlich gelten, ob ein Theil des Kalkes statt an Phosphorsäure an Kohlensäure gebunden war, weshalb sowohl diese letztere als die geringen Mengen von Chlor und Alkalien unberücksichtigt blieben.

Eine besondere Aufmerksamkeit wandte Verfasser dagegen dem Vorhandensein des Fluors und seiner Verbindungen zu. Bezüglich des Vorkommens und der Menge dieses Körpers in den Zähnen bestanden bislang die widersprechendsten Angaben, eine Thatsache, die durch die bisherigen ungenügenden Untersuchungsmethoden eine volle Erklärung findet. Bestimmend für die Wichtigkeit, die dem Vorhandensein des Fluors in Knochen und Zähnen beigelegt wurde, war die Ansicht, dass dasselbe auf den Härtegrad des Schmelzes, dem es nach älteren Angaben von Berzelius in Mengen von 1 bis 2 Proc. angehören sollte, einen wesentlichen Einfluss ausübe.

Erst nachdem es in neuerer Zeit gelungen war, Methoden auszubilden, die mit grösserer Genauigkeit eine quantitative Bestimmung auch kleiner Mengen Flusssäure ermöglichen, durfte Verfasser hoffen, die Lücken der bisherigen Analysen auszufüllen und die Beziehungen zwischen Fluorgehalt und Härtegrad, wenn solche bestanden, festzustellen.

Nachdem durch die ausschlaggebenden Untersuchungen Miller's der Grundsatz „keine Caries ohne Säure" anerkannt und das chemisch-parasitäre Princip der Caries festgestellt ist, glaubte Verfasser nicht allein mit aller Sorgfalt das schon sichtbar zerfallene Material von der Untersuchung ausschliessen zu müssen — sobald es sich um die Zusammensetzung „normaler" Zähne handelt —, als auch nach Möglichkeit die prädisponirenden Ursachen derselben, da diese möglicherweise schon eine veränderte chemische Zusammensetzung zu einer Zeit ergeben haben könnten, als die Caries selbst makroskopisch noch nicht festzustellen war. Wenigstens lassen übereinstimmende Angaben vieler Forscher vermuthen, dass pathologische Zustände des Organismus eine Lockerung des festen Zusammenhanges der Zahnsubstanzen einzuleiten vermögen, so dass die damit meistens verbundene höhere Temperatur des Mundes und eine grössere Acidität der Mundflüssigkeiten zusammen eine rapide Zersetzung der Zähne herbeizuführen im stande sind.

So sind es Scharlach[1]), Phthysis, Typhus[2]), vor allem aber die Schwangerschaft, bei der von vielen Beobachtern geradezu eine Entziehung der Kalksalze der Zähne zum Zwecke des Aufbaues des fötalen Skelettes behauptet wird.

Eigene Beobachtungen scheinen dies zu bestätigen, sprechen mindestens für eine auffallende Veränderung der Widerstandsfähigkeit nach der Gravidität. Frau von D. wurde im Jahre 1893 vom Verfasser zahnärztlich behandelt und sämmtliche (3) cariösen Zähne gefüllt. Ein Jahr später, nach überstandener Gravidität, die normal verlaufen, mussten von neuem 11 Zähne gefüllt werden.

Dass neben möglichen pathologischen Einflüssen auch die mangelhafte Reinigung, saure Arzneien und Mineralwässer eine Rolle spielen können, soll nicht geleugnet werden, wie auch die oft rapide Zerstörung durch Pflanzensäuren (Traubenkuren[3])) und andere Nahrungsmittel (der sogen. Schmalz-Koch Tyrols[4])) eine auffallende Zerstörung der Zähne herbeizuführen im stande sind.

Beiläufig sei erwähnt, dass gewisse Berufsarten resp. die damit verbundenen Säurebilder von grossem Einfluss auf die Entwicklung des cariösen Processes sind. Bekannt ist der hochgradige Procentsatz cariöser Zähne bei Bäckern, Conditoren u. s. w., bei denen die bald eintretende saure Gährung des Mehl- resp. Zuckerstaubes zur Geltung kommt.[5])

Wenn auch in anderer Weise, scheint auch die Cholera von Einfluss auf die Zusammensetzung der Zähne zu sein, wenigstens was den Wassergehalt derselben betrifft. Brunsmann legte dem Zahnärztlichen Vereine für Niedersachsen eine Anzahl von Zähnen von an der Cholera Gestorbenen vor, die sich durch eine grauschwarze Färbung der Zahnwurzeln auszeichnen.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die wasserentziehende Wirkung der Cholera auch das Gewebswasser der Zähne in Mitleidenschaft zieht und eine Mumification der organischen Substanzen bedingt, die die Verfärbung des Wurzelcementes zur Folge hat.

---

1) Coleman, Lehrbuch d. zahnärztl. Chirurgie u. Pathologie, S. 164.

2) Hyrtl, Lehrbuch der Anatomie des Menschen, S. 597.

3) Schlenker, Untersuchungen über das Wesen der Zahnverderbniss, S. 56.

4) Hyrtl, S. 598.

5) Hesse, Deutsche med. Wochenschrift 1885, Nr. 24.

Zufällige Metall-Auflagerungen auf den Zähnen, die von Miller[1]) bei Metallarbeitern aller Art nachgewiesen sind, können nicht auffällig erscheinen, doch führten jene Versuche auch dazu, Blei-, Kupfer- und Quecksilbersalze, welch' letztere in Arzneiform zugeführt waren, im Gewebe der Zahnsubstanzen nachzuweisen, für welche zufällige Ablagerung Verfasser auch eine durch chemischen Nachweis freilich noch nicht erhärtete Erscheinung anführen möchte.

Bereits im Jahre 1888 berichtete derselbe[2]) über auffällige Erscheinungen an den Zähnen einer Familie, welche aus Durango, der Hauptstadt der gleichnamigen Provinz Mexicos, nach Hannover übergesiedelt war. Sämmtliche dort geborene Familienmitglieder zeigten, je nach der Dauer ihres Aufenthaltes dort, verschieden grosse schwarz-braune Flecken auf — besser in — den Frontflächen der Zähne, die allen Putzmitteln widerstanden, ähnlich den polirten Pigmentflecken bei Caries nigra. Verfasser constatirte, dass diese Flecken nur da auftraten, wo das Licht direct einwirken konnte, also an den Frontflächen namentlich des Oberkiefers, und schrieb diese Erscheinung der Anwesenheit von Mangansalzen zu, die mit Eisen in die Zahnsubstanz gelangt waren. Ob hier etwa eine Oxydation zu Braunstein stattgefunden haben könnte und welche Umstände dazu beigetragen, dafür fehlen vorläufig die Nachweise. Bemerkt muss werden, dass in unmittelbarer Nähe Durangos der Eisenberg „Cerro de Mercado" liegt, der nach ungefährer Schätzung allein oberirdisch 200 Millionen Tons Eisenerze enthalten soll. Warme Quellen, die diesem Berge entspringen, fliessen durch die Stadt und dienen zu häuslichen und gewerblichen Zwecken. In ganz Mexico sind die schwarzen Zähne der Einwohner von Durango bekannt. Leider ist es bis zur Stunde nicht gelungen, diese Zähne zur Analyse zu erhalten.

Miller, dessen Untersuchungen sich auch auf die Anwesenheit von Mangan erstreckten, hat dieses bislang in normalen Zähnen nicht nachweisen können.[3])

Die angeführten Thatsachen werden genügen, um zu beweisen, dass der Begriff „normale Zahngewebe" durchaus nicht ohne weiteres

1) Verhandlungen d. dtsch. odontolog. Ges. V, Heft 4, S. 310.
2) Deutsche Monatsschrift f. Zahnheilkunde 1888, S. 446.
3) Verhandlungen d. dtsch. odontolog. Ges. V, Heft 4, S. 320.

festzustellen ist und dass schon aus diesem Grunde die Analysen derselben erheblich differiren können.

Es mögen hier die Resultate angeführt werden, die Miller und Cohn beim Vergleich gesunden und cariösen Zahnbeines erhielten.

Miller[1]) untersuchte gleich grosse Volumina cariösen und gesunden Zahnbeines und fand nach dem Trocknen bei 130° C.:

187,2 cmm gesundes Dentin wogen 0,3600 g
187,2 „ cariöses „ „ 0,0821 „
Verlust 0,2779 g

Das gesunde Dentin enthielt nach der Analyse	72,1 Proc. Kalksalze	= 0,2595
Das cariöse Dentin enthielt nach der Analyse	26,3 „ „	= 0,0192
	Verlust	= 0,2403
Das gesunde Dentin enthielt	27,9 Proc. organische Stoffe	= 0,1004
„ cariöse „ „	73,7 „ „ „	= 0,0605
	Verlust	= 0,0399

In Procenten ausgedrückt betrug demnach der Verlust durch den cariösen Process:

Gesamtverlust	Anorgan. Verbindung	Organische Substanz
77,2 Proc.	63,53 Proc.	35,26 Proc.

Cohn[2]) kommt zu folgenden Resultaten:

	Gesundes Zahnbein	Cariöses Zahnbein	Differenz
Wasser	4,27	10,91	— 6,64
Organische Substanz . . .	28,39	66,38	— 37,99
Phosphorsaurer Kalk . . .	52,902	14,47	+ 38,432
Kohlensaurer Kalk	12,93	7,92	+ 5,01
Phosphorsaure Magnesia . .	1,08	0,35	+ 73,00

Da auch für pigmentirtes und transparentes Zahnbein ähnliche Resultate vorliegen, so war schon nach dieser Richtung hin eine scharfe Sichtung des zu untersuchenden Materials geboten.

1) Miller, Die Mikroorganismen der Mundhöhle, S. 128.

2) Cohn, Ueber den Einfluss der Caries auf die chemische Zusammensetzung des Zahnbeines. Inaug.-Diss. Bern 1889.

Welchen hervorragenden Einfluss die Boden- und Wasserbeschaffenheit auf die Widerstandsfähigkeit der Zähne ausübt, hat kürzlich Roese[1]) überzeugend nachgewiesen. Er wurde aufmerksam durch die auffallend schlechte Beschaffenheit der Zähne in Freiburg, wo er bei dortigen Schulkindern von 81036 Zähnen 28312 erkrankt fand. Aehnliche Verhältnisse fanden sich in benachbarten Dörfern, und es ergab sich, dass überall dort eine schlechte Zahnbeschaffenheit Platz gegriffen hatte, wo, wie es bei dem inmitten des Schwarzwaldes gelegenen Freiburg der Fall ist, der Untergrund aus kalkfreiem Gneis besteht, während die Bevölkerung der Abhänge des Schwarzwaldes, hier auf Trias- und Juragestein mit kalkhaltigen Quellen wohnend, auffallend bessere Zähne aufzuweisen hat. Dass hier eine Verschiebung der chemischen Zusammensetzung die nächste Ursache sein muss, erscheint zweifellos.

Historische Uebersicht der bisherigen Analysen.

Ergiebt sich schon aus dem bisher Gesagten die Möglichkeit verschiedener Resultate bei einem als gleichwerthig angesprochenen Untersuchungsmaterial, wieviel mehr musste das der Fall sein, wenn die Trennung der einzelnen Zahngewebe ungenügend ausgeführt, oder, wie von Fox, wichtige Bestandtheile (Magnesia) bei der Analyse gänzlich unbeachtet gelassen wurden.

Bieten demnach die älteren Analysen auch keinen grossen wissenschaftlichen Werth, so mögen sie der Vollständigkeit wegen doch hier angeführt werden.

Etwa gleichzeitig mit der Entdeckung der Flusssäure durch Scheele (1771) fand J. G. Gahn als Hauptbestandtheil der Knochenerde den phosphorsauren Kalk; erst seit dieser Zeit scheinen sich die Chemiker, deren Untersuchungen sich auf die Knochen allein beschränkt hatten und die die Zähne als gleichwerthig ansahen, auch auf diese speciell gerichtet zu haben.

Und zwar war Morichini der erste (1802), der den Schmelz getrennt untersuchte und sowohl in diesem als im fossilen Elfenbein Fluorcalcium nachwies.

1) Zahnärztliche Rundschau 1894, Nr. 119—121.

Das Resultat dieser Schmelzanalyse lautet[1]):

Thierische Substanz . . .	30
Kohlensäure	1
Phosphorsäure	22
Kalkerde	33
Bittererde	9
Alaunerde	5

Schon die einfache Thatsache, dass Morichini drei- bis viermal so viel organische Substanz fand als spätere einwandsfreie Forscher, lässt, wie Cohn bemerkt, auf Fehler in der Untersuchung schliessen. Uebrigens sei bemerkt, dass wir in der Angabe von 30 Proc. thierischer Substanz den Glühverlust im ganzen zu verstehen haben, also auch das Wasser.

Phosphorsaure Magnesia in den Zähnen fanden Foucroy und Vauquelin; letzterer glaubte auch phosphorsaures Eisenoxyd in den Knochen gefunden zu haben, was Berzelius jedoch als mit dem Erdsalz niedergeschlagene thierische Materie deutet, die beim Verbrennen verkohlt.

Die auch bei oberflächlicher Betrachtung auffallende grosse Verschiedenheit in der Widerstandsfähigkeit der Zähne musste bald zu den Versuchen führen, diese aus ihrer verschiedenartigen Zusammensetzung zu erklären. Lassaigne und Pepys sind die ersten, die Milch- und bleibende Zähne zum Vergleich analysiren, aber auch diese Resultate erscheinen keineswegs genau, da Pepys, gleichwie Fox, die Magnesia unberücksichtigt lässt; dagegen wird der ihm von Cohn gemachte Vorwurf des unverhältnissmässig gross angegebenen Verlustes dadurch gemildert, dass Pepys auch das Wasser als darin mit enthalten ausdrücklich erwähnt.

Immerhin stellte er aber zuerst fest, was ja auch durch die Structur bestätigt war, dass die chemische Zusammensetzung der Cementschicht derjenigen des Knochens am nächsten kommt, und dass kein wesentlicher Unterschied des Verhältnisses der organischen zu den anorganischen Substanzen bei Milch- und bleibenden Zähnen besteht.

Pepys' Resultate sind folgende[2]):

1) Annales de Chimie, Vol. 57.
2) Maury, Handbuch d. Zahnarzneikunde, S. 19. 1830.

	Die ersten Zähne der Kinder	Zähne der Erwachsenen	Wurzeln der Zähne	Schmelz der Zähne
Phosphors. Kalk	62	64	58	78
Kohlensaur. Kalk	6	6	4	6
Knorpel	20	20	28	0
Wasser u. Verlust	—	12	10	16

Zu ganz anderen Resultaten gelangt Lassaigne, der sowohl Menschen- als Thierzähne zum Vergleich zieht, und zwar erstere auch in verschiedenen Altersklassen.

Auch er lässt die Magnesia und den Wassergehalt unberücksichtigt, welch' letzterer mit in der organischen Substanz zu suchen ist.

Bemerkenswerth bei seinen Resultaten ist die Zunahme von 5,5 Proc. kohlensaurem Kalk im Zahne einer ägyptischen Mumie und die Abnahme desselben im senilen Dentin um 9 Proc.

Analyse von Lassaigne[1]):

	Organische Materie	Phosphorsaurer Kalk	Kohlensaurer Kalk
Zahn von einem 1 Tag alten Kinde . .	35	51	14
„ „ „ 2jährigen Kinde . .	23	67	10
„ „ „ 6jährigen Menschen .	28,57	60,01	11,42
„ „ „ erwachsenen Menschen	29	61	10
„ „ „ 81jährigen Greise . .	33	66	1
„ „ einer ägyptischen Mumie . .	29	55,5	15,5

Hatte Lassaigne Untersuchungen der Zähne in den verschiedenen Altersklassen angestellt, um daraus Schlüsse auf ihre relative Festigkeit zu ziehen, so konnte das Resultat seinen Erwartungen durchaus nicht entsprechen. Denn wenn man annehmen durfte, analog den Knochen, wie v. Bibra[2]) nachgewiesen, eine Steigerung der anorganischen Substanz im zunehmenden Alter zu finden, so zeigen die vorliegenden Analysen im Gegentheil, vom 2jährigen Kinde angefangen, eine Abnahme von 77 auf 71 und 67 beim senilen Zahn und umgekehrt eine Zunahme der organischen Substanz von 23 auf 33 Proc. Mit Recht führt Cohn an, dass es sehr unwahrscheinlich sei, dass ein 2jähriges Kind stärkere Zähne habe als ein Mann und ein Greis, dessen Gebiss vermöge

1) Berzelius, Lehrbuch der Thierchemie, S. 452.
2) v. Bibra, S. 173.

seiner Festigkeit bis ins hohe Alter den schädlichen Einflüssen Widerstand geleistet hat. Während v. Bibra diesen offenbaren Widerspruch auf die ungenügende Trennung von Zahnbein und Schmelz zurückführt und dabei erklärt, es sei ihm selbst nicht gelungen, die Schneidezähne eines 5jährigen Kindes auf solche Weise zur Analyse vorzubereiten, erklärt Cohn denselben dadurch, dass beim 2jährigen Kinde der grösste Theil des Wurzelcementes noch nicht gebildet sei, während er bei den Zähnen Erwachsener voll zur Untersuchung gelangte.

Erst seitdem sich hervorragende Chemiker, wie Berzelius, an der Untersuchung der Zahnsubstanzen betheiligen, fangen diese an, eine präcisere Form anzunehmen, und noch heute würden diese Analysen und diejenigen v. Bibra's als zuverlässig gelten können, wenn von beiden Forschern eine genaue Trennung der harten Zahnsubstanzen gewährleistet wäre.

Dieses ist aber nicht der Fall.

Ersterer[1] trennte Schmelz vom Zahnbein, nachdem er die Zähne einer Temperatur von + 120° ausgesetzt hatte, und sprengte sie durch eine scharfe Zange. Obwohl er behauptet, dass die Zahnmasse selbst ihre Feuchtigkeit durch das vorherige Erhitzen nicht verliert, sondern der Schmelz nur „trockne", so kann man diesen Widerspruch nicht gelten lassen und muss von vornherein annehmen, dass seine Resultate, schon durch einen geringeren Wassergehalt veranlasst, fehlerhaft werden mussten.

Uebrigens constatirte er, was später durch Hoppe-Seyler bestätigt wurde, dass der Schmelz beim Glühen auf der Aussenseite viel weniger schwarz wird, als auf der Innenseite, woraus letzterer den Schluss zieht, dass die organische Masse im Schmelz ungleich vertheilt ist und nach aussen hin abnimmt.

Berzelius fand ausserdem beim Vergleich von Menschen- und Ochsenzähnen, dass in dem Schmelz der letzteren die relative Menge der Bestandtheile derjenigen der übrigen Knochen analog sei, was bei menschlichem Schmelz und Zahnbein nicht zutrifft.

Seine Analysen ergeben:

1) Berzelius, S. 449.

	Schmelz	Zahnbein
Phosphorsaurer Kalk mit Fluorcalcium	88,5	64,3
Phosphorsaure Talkerde	1,5	1,0
Natron mit etwas Kochsalz	—	1,4
Kohlensaurer Kalk	8,0	5,3
Braune Häute am Zahnknorpel sitzend, Alkali, Wasser	2,0	28,0

Aschenanalysen menschlichen Dentins verglichen mit Knochen vom Menschen und vom Ochsen:

	Menschlicher		Knochen vom Ochsen
	Knochen	Zahnknochen (Dentin)	
Phosphorsaurer Kalk mit Fluorcalcium	86,4	93,4	90,70
Kalkerde	9,3	3,6	1,45
Talkerde	0,3	0,5	1,10
Natron	2,0	2,0	3,75
Kohlensäure	2,0	0,5	3,0
	100,0	100,0	100,0

Wenn er auch neben Morichini zuerst Fluorcalcium als Bestandtheil der Zähne anführt, so beschränkt er sich doch darauf, dessen Gegenwart qualitativ, durch die Aetzung des Glases beim Behandeln der Aschen mit Schwefelsäure, festzustellen, ohne zu quantitativen Resultaten zu kommen.

In fast erschöpfender Weise hat v. Bibra vergleichende Untersuchungen der Thier- und Menschenzähne vorgenommen und neben einer grossen Anzahl Thierzahnanalysen auch 4 Analysen von menschlichen Zähnen veröffentlicht. Obgleich er die Ungenauigkeit der auch von Berzelius geübten Trennung von Schmelz und Dentin zugiebt, hat auch er keine andere Methode der Isolirung der Substanzen vorgenommen, und konnte er demgemäss auf den Wassergehalt der Zähne keine Rücksicht nehmen.

Dieser ist demnach auch in den organischen Bestandtheilen zu suchen.

Zum Vergleich seiner Resultate mit denen neuesten Datums (Cohn) seien beide nebeneinander gestellt; obwohl beide behaupten, vollkommen normale Zähne untersucht zu haben, fällt doch der grosse Unterschied auf, der sich auf die Menge kohlensauren Kalkes bezieht; während sämmtliche ältere Analytiker und auch v. Bibra

die Menge der Kohlensäure derart bestimmt haben, dass sie nach dem Glühen die entwichene Kohlensäure durch kohlensaures Ammoniak zu restituiren versuchten, wobei aus der Gewichtszunahme die Menge von kohlensaurem Kalk berechnet wurde, wandte Cohn die ungleich genauere Methode der Wägung im Mohr'schen Apparate an — und zwar des ungeglühten Materials. Nur auf diese Weise können die erheblichen Differenzen beider erklärt werden.

	Dentin			Schmelz	
	v. Bibra		Cohn	v. Bibra	
Wasser	—	—	4,27	—	—
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	67,54	66,72	52,902	81,63	89,82
Kohlensaure Kalkerde	7,97	3,36	12,93	8,88	4,37
Phosphorsaure Magnesia	2,49	1,08	1,08	2,55	1,34
Salze	1,00	0,83	—	0,97	0,88
Knorpelsubstanz	20,42	27,61	28,39	5,97	3,39
Fett	0,58	0,40	Organ. Masse	Spur	0,20

Dabei sei erwähnt, dass sich die erste Analyse v. Bibra's auf den Backenzahn eines Weibes, die zweite auf den eines Mannes bezieht. Der grössere Gehalt anorganischer Bestandtheile im ersten Falle ist allerdings auffallend, doch zieht v. Bibra selbst daraus keine allgemeinen Schlüsse auf die Zusammensetzung der Frauenzähne, erklärt diese Differenz vielmehr als eine zufällige Erscheinung.

Ueber das Vorhandensein von Fluorcalcium in den Zähnen.

Wie bereits erwähnt, war Morichini der erste, welcher Fluorcalcium in menschlichen Zähnen gefunden hatte, und durch Berzelius wurden seine Analysen später bestätigt. Dieser gab zuerst 2—4 Proc. Gehalt an, erklärte freilich hernach, dass diese Angaben wohl zu hoch gegriffen seien. In den fossilen Zähnen von Anoplotherium fand Lassaigne keine organische Substanz, dagegen auf 31 Proc. phosphorsauren Kalk 15 Proc. Fluorcalcium. Auch v. Bibra giebt in seinen sämmtlichen Zahnanalysen an: „Phosphorsaurer Kalk mit etwas Fluorcalcium", ohne dass weder er, noch die älteren Chemiker andere Belege dafür bieten, als die auftretende Aetzung von aufgelegten Gläsern beim Behandeln der Zahnasche mit Schwefelsäure. Gegen die Stichhaltigkeit dieser Reaction grün-

dete O. Rees[1]) seinen Einwurf gegen das Vorhandensein von Fluor in Knochen und Zähnen und schrieb die Trübung des Glases der Einwirkung der Phosphorsäure und den Dämpfen der Schwefelsäure zu, während Erdmann[2]) durch directe Versuche, bei denen zur Controle die Unempfindlichkeit der Glasplatten gegen Säuredämpfe vorher nachgewiesen war, diesen Einwand zurückwies und behauptet, sowohl in menschlichen Knochen als Zähnen Fluor gefunden zu haben. Und zwar gab Zahnschmelz keine stärkere Reaction als Knochensubstanz. Die Aschen wurden, fein gepulvert, im Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure gemischt und mit einer in üblicher Weise präparirten Glasplatte schnell überdeckt, die durch aufgeträufelten Aether kalt gehalten wurde. Es tritt auch ohne Erwärmung eine zur Ausübung des Fluor hinreichende Temperaturerhöhung ein. Der grösste Theil des Fluor entweicht im ersten Augenblick, und es ist deshalb wesentlich, den Tiegel so schnell als möglich mit der Glasplatte zu bedecken. Versäumt man dies, so wird die Aetzung nur sehr schwach und ist erst beim Anhauchen sichtbar.

Schon diese letzte Thatsache lässt darauf schliessen, dass die Fluormengen recht gering sein müssen und es immerhin möglich erscheint, dieselben gänzlich zu übersehen.

Auch v. Bibra[3]) hat sich sowohl dieser Methode als der von Wöhler angegebenen bedient, nach welcher in einem dem für die Kohlensäure-Bestimmung ähnlichen Apparate die zu analysirende Substanz mit Kieselerde gemengt und mit concentrirter Schwefelsäure behandelt wird.

Er erhielt im Knochen 0,8 bis 0,4 Proc. Neuere Analysen, wie die von Hoppe-Seyler[4]) und Cohn, lassen die „nachweisbar sehr geringe Menge Fluor" unberücksichtigt. Foucroy und Vauquelin[5]) leugneten positiv das Vorhandensein jeglicher Fluorkieselverbindung in frischen Zähnen und Elfenbein, dagegen wird von fast allen Forschern übereinstimmend die Anwesenheit von Fluor in fossilen Knochen und Zähnen behauptet, ja v. Bibra

1) Phil. Mag, Vol. XV, July — Dec. 1839, p. 558.
2) Erdmann, Journ. f. prakt. Chemie, Bd. XIX, Heft 7, S. 416.
3) v. Bibra, S. 105.
4) Hoppe-Seyler, Physiolog. Chemie, S. 178.
5) Annales de Chimie, Vol. 57.

steht nicht an, je nach dem Vorhandensein grösserer Mengen desselben, dies als eine Beurtheilung für die kürzere oder ältere Fossilität von Knochen und Zähnen in Anspruch zu nehmen.

Man wird nicht fehl gehen, diese vielen sich widersprechenden Resultate zum Theil der Ungenauigkeit des angewandten Verfahrens zur Last zu legen, das für geringere Quantitäten Fluor ein zu unsicheres Resultat giebt, zumal, wie wir gesehen haben, die Reaction auch noch anderen Einwirkungen als den des Fluor zugeschrieben werden kann. Andrerseits liegt die Schwierigkeit der Fluorbestimmung in der chemischen Eigenart dieses Körpers selbst.

Denn auch die Methoden anderer Chemiker erscheinen theils unzulänglich, sobald es sich um kleine Mengen Fluor handelt, wie die nach Wöhler und Berzelius, später durch H. Rose modificirt, theils sind sie sehr umständlicher Art, wie die nach Fresenius, wobei noch erschwerend ins Gewicht fällt, dass das schliesslich wägbare Moment auf der spärlichen Gewichtszunahme U-förmig gebogener Rohren besteht. Ausserdem müssen hier die zu untersuchenden Substanzen frei von organischen und kohlensauren Verbindungen sein, was ersteres wenigstens bei Zahnaschen nicht mit Sicherheit ausgeschlossen ist.

Im Jahre 1852 wurde von H. Ost[1] gelegentlich eines Processes, den die Stadt Hannover mit Industriellen der Fabrikstadt Linden wegen durch Fabrikgase verursachte Schäden an Baumpflanzungen führte, eine Methode veröffentlicht, um auch Spuren von Fluor in Pflanzenaschen quantitativ nachzuweisen. Derselben muss ebenfalls die Abscheidung der Kieselsäure vorangehen, was Ost nach Berzelius-Rose ausführt. Der Gang der Operation ist sehr complicirt und erfordert grosse technische Geschicklichkeit. Das kieselsäurefreie Präparat wird im Platintiegel mit Schwefelsäure auf 110—150° C. erhitzt, nachdem man denselben mit einem gewogenen Glasplättchen verschlossen hat. Die Gewichtsabnahme des Glases erwies sich bei Controlversuchen annähernd proportional dem angewandten Fluorcalcium. Ost vermuthet, dass alle Pflanzenaschen quantitativ bestimmbare Mengen Fluor enthalten, ca. 0.1 Proc.

In ähnlicher Weise hat Zaleski[2] die Bestimmung des

1) Ber. d. deut. chem. Ges. Jahrg. XXVI. Bd. 1. S. 151.
2) Zaleski, Med.-chem. Untersuch. v. Hoppe-Seyler. Bd. 1.

Fluors in Knochen und Zähnen ausgeführt und sich dabei an das v. Kobell'sche[1]) Verfahren angelehnt.

Verfasser entschied sich bei seinen Versuchen für die kürzlich von A. M. Carnot[2]) angegebene Methode der Fluorbestimmung, der die obigen Schwierigkeiten auf einfachere Weise zu lösen sucht.

Derselbe geht von der Absicht aus, das ganze Fluor in gasförmige Fluorkieselsäure umzusetzen, welche er durch einen trocknen Luftstrom in einer ziemlich gesättigten Lösung von flusssaurem Kali auffängt. Es bildet sich ein anfangs kaum sichtbarer Niederschlag von Kiesel-Fluor-Kalium, dessen Gewicht gestattet, die Flusssäure zu berechnen. Bedingung für das Gelingen des Versuches ist die absolute Reinheit der angewandten Reagentien von Fluor und die vollkommene Trockenheit des ganzen Apparates. Um der Einwirkung der Fluor-Kieselsäure auf die Wandung des Auffangegefässes zu begegnen, ist letzteres innen mit Schellack überzogen.

Der chemische Process ist folgender:

$$SiF^4 + 2\,KF = K^2SiF^6.$$

Der Vorgang ist auch insofern interessant, als er seltsame Erscheinungen bei der Entwicklung des unter Quecksilber aufgefangenen Gases zeigt, von denen Carnot behauptet, dass dieselben für die Gegenwart von Fluor-Kieselwasserstoff charakteristisch seien.

Carnot's[3]) Resultate sind:

Elephantenzahn	CaF_2	0,43	Proc.
	F	0,21	„
Elfenbein	CaF_2	0,20	„
	F	0,10	„

Er fand also erheblich niedrigere Werthe, als sie ältere Analysen ergeben haben.

Es ist das Verdienst Gabriel's[4]), die Ursachen für diese meist auf einer fehlerhaften Combination beruhenden älteren Angaben aufgefunden und klargestellt zu haben, wie er sich auch bemühte, durch ebenfalls auf Glasätzung basirende vergleichende Versuche die Maximalgrenzen des Fluorgehaltes der Zähne zu bestimmen. „Bei

1) v. Kobell, Journal f. prakt. Chemie, Bd. 92.

2) Bulletin de la société chimique 1893, III, 9, p. 71.

3) Comptes rendus 1892, p. 1190.

4) Dr. S. Gabriel, Zeitschrift f. analyt. Chemie, 31, p. 522 und Zeitschrift f. physiolog. Chemie, Bd. XVIII, Heft 3 u. 4, S. 257.

allen Knochen- und Zahnanalysen, sagt er, ergiebt sich übereinstimmend, dass selbst bei peinlicher Genauigkeit und bei wechselnden Methoden das Gesammtgewicht der gefundenen Werthe nur etwa 98,7 Proc. der Aschenbestandtheile ausmacht. Nachdem nun das Fluor einmal zweifellos in Knochen und Zähnen nachgewiesen war, erschien es bei diesem analytisch schwer controlirbaren Körper äusserst bequem, diesen für das Deficit von ca. 1,3 Proc. verantwortlich zu machen, woraus sich dann jene hohen Werthe ergaben, wie sie bis vor Kurzem in der Literatur zu finden waren." So berechnet Berzelius anfangs 3—4, später 1—2 Proc., so giebt Weiske[1]) in der Asche von Hühnerknochen ca. 5 Proc. Fluor an, während Hiller[2]) den Fluorgehalt der Gänseknochen auf 5—8 Proc. angiebt, freilich mit dem Vorbehalt, dass dieselben nicht ohne weiteres als reiner Ausdruck des Fluorgehaltes in den Knochen angesehen werden könnten.

Um die Bedeutung dieses Deficits von ca. 1 Proc. ausser Frage zu stellen, hat Gabriel nun zunächst Zahnaschen nach den verschiedenen Methoden untersucht, jedoch stets dasselbe Resultat erhalten, so dass es ausgeschlossen schien, dasselbe auf Analysenfehler zu setzen. Es würde als Fluor berechnet dem ansehnlichen Gehalt von 1,7 Proc. entsprechen. Da nun die bekannte Aetzreaction der Zahnasche stets nur Hauchbilder liefert, undeutlicher noch als eine Mischung von 0,005 Zahnasche mit 0,002 Fluorcalcium, so kommt Gabriel zu dem Schlusse, dass der Fluorgehalt 0,1 Proc. nicht erreicht, sich in Wirklichkeit der Null nähert, wobei es nicht ausgeschlossen ist, dass es selbst fluorfreie Zähne und Knochen giebt.

Die mit grosser Sorgfalt durchgeführten 60 Versuche erscheinen als ein genügender Beweis für diese Schlüsse gelten zu können.

Gabriel hat ausserdem die auf der Bildung von Fluorsilicium beruhende Reaction angewandt und, „wie bei diesem geringen Gehalt zu erwarten", ein negatives Resultat gehabt. Als ferneren Beweis stellt Gabriel dabei fest, dass das Deficit von ca. 1 Proc. nicht auf die Anwesenheit von Fluor, sondern von Wasser zu setzen ist, welches er als Constitutions- oder Säurewasser bezeichnet. Dasselbe ist trotz der beim Veraschen angewandten Hitze noch in der

1) Weiske, Landwirthschaftl. Versuchsstation, Bd. 36.
2) Hiller, Landwirthschaftl. Versuchsstation, Bd. 31.

Asche enthalten, lässt sich durch Hitze allein überhaupt nicht austreiben, wohl aber durch Glühen mit Kieselsäure.

Im Gegensatz dazu kommt E. Wrampelmeyer[1]), der sich der Carnot'schen Methode mit einigen Modificationen des Apparates bedient hat, zu ganz abweichenden Resultaten. Dabei verweist er bezüglich des niedrigen Gehaltes an Fluor nach Gabriel's Angaben auf die Untersuchungen Tammann's[2]), welche zeigen, dass fluorhaltige Stoffe auch bei Zusatz von kohlensauren Salzen nicht ohne Verlust von Fluor geglüht werden können. Demnach ist anzunehmen, was aus seinem Bericht nicht hervorgeht, dass Wrampelmeyer die Zähne ungeglüht der Fluorprobe unterworfen hat.

Um den Einfluss der Caries auf den Gehalt an Fluor nachzuweisen, untersuchte Wrampelmeyer kranke und gesunde Zähne.

Seine Tabelle lautet:

Zähne von Erwachsenen		Zähne von Kindern	
Gesunde	Kranke	Gesunde	Kranke
a) 1,36	1,18	0,65	1,55
b) 1,37	1,14		1,24
Im Mittel 1,37	1,16	0,65	1,40

Es ist demnach, wie Wrampelmeyer sagt, aus obigen Zahlen kein directer Schluss auf die Gesundheit der Zähne aus dem Fluorgehalt abzuleiten. Ausser den gefundenen hohen Werthen ist auffallend, dass Wrampelmeyer keine Angaben macht, ob er Schmelz oder Dentin verarbeitet hat und in welchem Verhältniss sich die erkrankte Substanz zu der gesunden befand. Auch verliert der von ihm erhobene Einwurf betreffend etwaiger Fehlerquellen Gabriel's, hervorgerufen durch Entweichen des Fluors beim Glühen der Zähne, dadurch an Gewicht, nachdem Gabriel im Verfolg seiner vorläufigen Mittheilung ein Verfahren kund giebt, wodurch er die organische Substanz den Zähnen, ohne sie zu glühen, entzogen hat, nämlich durch ihre Behandlung mit Glycerin-Kalilauge.

Die auffallende Steigerung des Fluorgehaltes in cariösen Milchzähnen von 0,65 auf 1,55 lässt im übrigen wohl schliessen, dass

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie, XXXII, S. 550.
2) Ebend. XXIV, S. 328.

weder eine Trennung von Dentin und Schmelz, noch von gesunder und erkrankter Substanz stattgefunden hat, die Zunahme vielmehr auf Kosten des noch intacten Schmelzes zu setzen ist; denn von Caries ergriffene Milchzähne zeigen selbst dann noch fast vollständig erhaltene Schmelzkappen, wenn schon das Dentin gänzlich zerstört ist.

Aus diesen Gründen können die obigen Resultate auch nur ein bedingtes Interesse gewähren, und die alte Streitfrage nach dem Fluorgehalt der Zähne kann auch dadurch noch nicht als gelöst betrachtet werden.

Es reichen demnach die Ergebnisse der Anwendung der neueren Methoden zur quantitativen Bestimmung des Fluors nicht weiter, als zu den negativen Resultaten Gabriel's, dass es 0,1 Proc. nicht übersteige, dem die Angabe Wrampelmeyer's mit 1,16 Proc. im Mittel entgegensteht.

Experimenteller Theil.

1. Sichtung des Materiales.

Die Verschiedenheit der Zusammensetzung der Zähne in den verschiedenen Altersklassen ist bereits vielfach behauptet, und es entspricht der natürlichen Annahme, dass hier analog den Knochen[1]) in der Jugend sich weniger Knochenerde finden wird, als im reiferen Alter. Diese Ansicht wird mehrfach als feststehend ausgesprochen.

So sagt Brandt[2]): „Was die chemische Zusammensetzung des Dentins betrifft, so ist zu bemerken, dass das Verhältniss von organischen zu anorganischen Substanzen sowohl individuell, als auch in den verschiedenen Altersstufen verschieden ist.“ Aber weder die Untersuchungen Lassaigne's, der, wie oben bereits erwähnt, keine genügende Trennung des Cementes vom Zahnbein vorgenommen hat, noch Analysen Fox's, dessen Untersuchungen sich nur auf die Anwesenheit von phosphorsaurem Kalk, kohlensaurem Kalk, leimgebender Substanz und Wasser beschränkten, wäh-

1) v. Bibra, S. 173.
2) Brandt, Lehrbuch d. Zahnheilkunde, S. 43.

rend die Magnesia unberücksichtigt blieb, können uns über die Art der Verschiedenheit genügenden Aufschluss geben.

Auch die einzelnen Zahngattungen desselben Individuums zeigen nach v. Bibra's und Lassaigne's übereinstimmenden Untersuchungen eine wechselnde Zusammensetzung, und zwar einen geringen Mehrgehalt anorganischer Stoffe in den Backzähnen; ebenso giebt ersterer [1]) den Frauenzahn wesentlich verschieden zusammengesetzt an vom Zahn eines Mannes.

Entgegen allen sonstigen Erfahrungen fand er das Dentin des Frauenzahnes reicher an anorganischer Substanz, den Schmelz dagegen an organischer als beim Manne. Er fand an organischer Substanz und Fett in Procenten:

Dentin.		Schmelz	
Frau	Mann	Frau	Mann
20,42	28,01	5,97	3,39

Jedoch ist nach v. Bibra's eigener Ansicht dieser Analyse kein entscheidender Werth beizumessen.

Um thunlichst den durch alle obigen Einflüsse hervorgerufenen Schwankungen auszuweichen und den Mittelwerthen der Zusammensetzung möglichst nahe zu kommen, hat Verfasser sowohl Schneide- als Eck- und Backzähne gemischt angewendet, und er liess sich angelegen sein, jedes zur Untersuchung bestimmte Material von möglichst vielen Individuen gemischt zu erhalten, wobei das Geschlecht nicht in Frage kam, dagegen die Zähne aus vielen Orten Deutschlands gesammelt wurden.

Sollten die gefundenen Werthe jedoch den Anspruch erheben, als die normale Zusammensetzung der Zähne gelten zu können, so schien es Verfasser geboten, dieselben nur im noch vitalen Zustand befindlich zu verwenden und Leichenzähne gänzlich auszuschliessen. Unterbindet man sich damit auch wesentlich die Quellen für eine reichliche Beschaffung des Untersuchungsmateriales, so vermeidet man auch andererseits, dass postmortale Veränderungen, wie sie mit aller Wahrscheinlichkeit, wenigstens in Bezug auf den Wassergehalt, eintreten werden, als normal zur Aufstellung gelangen,

1) v. Bibra, S. 275.

und es durfte gegen Analysen von Leichenzähnen ein etwa gefundenes Plus an Wasser aus diesem Grunde nicht auffällig erscheinen.

Um etwaige progressive Altersverschiedenheiten in der Zusammensetzung feststellen zu können, erschien es wünschenswerth, die Trennung des Materiales nach drei ziemlich fern liegenden Altersperioden vorzunehmen.

Bei der Ausnahmestellung, die sowohl genetisch als pathologisch der erste bleibende Mahlzahn einnimmt (von 10000 extrahirten Zähnen des Leipziger zahnärztlichen Institutes waren 3618 erste Mahlzähne, und der hohen physiologischen Bedeutung gerade dieses Zahnes schied der Verfasser das Material in

1) 6jähriges (erster Molar),

2) 21—45jähriges, als fertig gebildetes und später als „normales" bezeichnet,

3) 60jähriges und älter, als seniles.

Von dem Gesichtspunkte ausgehend, dass typisch für die Zahnasche lediglich ihr Gehalt an Kalk und Phosphorsäure ist, die beide zusammen etwa 95.5 Proc. ausmachen, und dass es für eine medicinische Beurtheilung unwesentlich erscheint, ob ein geringer Theil des Kalkes dabei an Kohlensäure gebunden ist, blieb letztere sowohl als die in Mengen von kaum 1 Proc. vorkommenden Alkalien bei vorliegenden Untersuchungen unberücksichtigt, dagegen wurde die Magnesia ebenfalls in den Kreis der Betrachtung gezogen.

2. Vorbereitung des Materiales.

Frisch gezogene, gänzlich intacte Zähne werden gründlich nacheinander mit Wasser, Alkohol und Aether abgebürstet, das Wurzelcement rein abgeschabt und sie mit Hilfe der Sectionszange gesprengt, wobei eine oberflächliche Schendung in Schmelz und Dentin eintritt. Die Zahnpulpen konnten meistens in einem Stück gänzlich entfernt werden.

Die einzelnen Sprengstücke wurden mit Hilfe der zahnärztlichen Bohrmaschine vollständig von dem anhaftenden Schmelz resp. Dentin befreit, das lufttrockene Material im Stahlmörser zu Pulver gestossen, Eisenfragmente mit dem Magneten entfernt und das gewogene Quantum im Platintiegel bei 110—120° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Die Differenz ergiebt das Gewicht an Wasser.

Wasserbestimmung.

Der experimentelle Theil der Untersuchungen war fast abgeschlossen, als die Ausführungen Gabriel's erschienen, welche vielleicht zu einer Aenderung des eingeschlagenen, bisher üblichen Verfahrens hätten veranlassen können.

Das Wasser ist nach diesem Forscher [1]) in dreierlei Form in den Zähnen enthalten:

als der nicht gebundene Gewebssaft, welcher bei einer Temperatur von 110—120° entweicht;

als Krystallwasser, welches bei 350°, schliesslich

als Constitutions- oder Säurewasser, welches durch Hitze allein nicht, wohl aber durch Glühen mit Kieselsäure ausgetrieben wird.

Verfasser beschränkte sich demnach auf die Ermittelung des Gehaltes an Gewebswasser.

Gewebswasser.

a) Schmelz.

	6jähr. Molar		Normaler				Seniler	
	I.	II.	I.	II.	III.	IV.	I.	II.
Es gelangte zur Verwendung	0,4772	0,4930	2,1885	0,7143	0,6039	2,0552	3,9046	0,9874
Gewichts-Verlust	0,0117	0,0106	0,0291	0,0078	0,0106	0,0231	0,0482	0,0121

Oder in Procenten:

6jähriger Molar		Normaler				Seniler	
2,45	2,15	1,33	1,09	1,75	1,12	1,34	1,33

b) Dentin.

	6jähriger Molar		Normales		Seniles
	I.	II.	I.	II.	
Zur Verwendung . . .	0,8246	1,6884	4,2140	0,7688	3,0836
Gewichtsverlust b. 120°	0,0863	0,1715	0,3810	0,0717	0,2848

1) Zeitschrift f. physiol. Chemie, XVIII. Heft 3 u. 4, S. 301.

In Procenten:

6jähriger Molar		Normales		Seniles
I.	II.	I.	II.	
10,46	10,15	9,04	9,32	9,23

Organische Substanz.

Die bisherigen Angaben über die Feststellung der organischen Substanz fussen auf dem Gewichtsverlust, welchen das getrocknete Material beim Glühen erleidet, und auch Verfasser hat die Bestimmung desselben in dieser Weise vorgenommen.

Die trockne Substanz wurde im Platintiegel zunächst auf dem Bunsenbrenner bei schwacher Flamme verkohlt, zuletzt im Hempel-Ofen oder über dem Gebläse bis zum vollständigen Weisswerden der Asche geglüht.

Diese Methode ist freilich nicht einwurfsfrei, wenn man den ganzen Gewichtsverlust auf organische Substanz setzen will. Wie bereits erwähnt, hat Gabriel nachgewiesen, dass erst bei einer Temperatur von 350° das Krystallwasser entweicht, ausserdem hat bereits Aeby[1]) zugegeben, dass frische Knochen weit mehr Kohlensäure besitzen, als die Asche, es muss demnach auch die letztere zum Theil beim Gluhen mit verloren gegangen sein.

Immerhin war es bislang das einzig bekannte Verfahren zur Trennung der organischen Substanz von den Mineralstoffen. Sind demnach die gefundenen Werthe auch nicht als absoluter Ausdruck für die organische Substanz aufzufassen, da sie zu hoch ausfallen werden, so ermöglichen sie doch einen Vergleich mit den bisherigen Analysen.

Die auffallend hohen Resultate, welche Verfasser namentlich beim Schmelz gefunden, sind unbedingt der jedesmaligen Anwendung höchster Temperaturen beim Veraschen (Hempel-Ofen oder Gebläse) zuzuschreiben, während frühere Forscher diese nicht erwähnen, sich vielmehr mit der Flamme des Bunsenbrenners begnügt zu haben scheinen. Auffallend ist, dass der Schmelz trotz seines niedrigeren Gehaltes an organischer Substanz weit längere Zeit zu völliger Entfernung derselben erfordert, als das Dentin.

1) Aeby, Centralblatt f. d. medicin. Wissenschaft. 1873.

Es könnte das als ein anderer Beleg für die Behauptung v. Ebner's[1]) gelten, welcher die zwischen den einzelnen Schmelzprismen vorhandene Kittsubstanz als den fast ausschliesslichen Träger der organischen Substanz ansieht, wenn man annimmt, dass die Schmelzfasern als schlechte Wärmeleiter eine schnelle Verkohlung der eingeschlossenen Substanz verhindern.

Es ergaben:

a) Schmelz.

	6jähr. Molar		Normaler				Seniler
	I.	II.	I.	II.	III.	IV.	
Zur Verwendung . . .	0,4930	0,4772	2,0552	2,1885	0,7143	0,6039	0,9931
Gesammtgluhverlust .	0,0414	0,0442	0,1586	0,1644	0,0450	0,0445	0,0131

In Procenten:

6jähriger Molar		Normaler				Seniler
8,39	9,26	7,71	7,51	6,29	7,36	6,85

Um die Einwirkung verschiedener Temperaturen auf die Zähne bei ihrer Veraschung zu controliren, glühte Verfasser nacheinander dieselbe Asche nach vorheriger $^3/_4$stündiger Erhitzung im Bunsenbrenner zuerst im Hempel-Ofen bis zur Gewichtsconstanz (20 Min.), sodann im Gebläse (5 Min.) und fand, dass

normaler wasserfreier Schmelz 0,5933

im Hempel-Ofen 0,0431 organische Substanz = 7,26 Proc.

im Gebläse noch 0,0014 org. Subst., Summa = 7,5 „

verlor, so dass die Hitze des ersten Apparates für die Veraschung des Schmelzes nicht genügend erscheint.

b) Dentin.

	6jähriger Molar			Normales		Seniles
	I.	II	III.	I.	II.	
Zur Verwendung	0,8246	0,5824	1,6884	4,2140	0,7688	3,0836
Organische Substanz . . .	0,2087	0,1306	0,4269	0,9720	0,2773	0,7052

In Procenten:

6jähriger Molar			Normales		Seniles
I.	II.	III.	I.	II.	
24,09	24,46	25,28	23,06	23,06	22,21

1) Virchow's Archiv, Bd. XXIV, S. 92.

Gegen diese Methode der Bestimmung der organischen Substanz wendet sich Gabriel[1] aus zweierlei Gründen, und es ist den auf das Wasser bezüglichen die Berechtigung nicht abzusprechen. Er sagt: „Es ist allgemein üblich, die Analyse der Knochen an der Asche derselben, d. h. am Glührückstande auszuführen. Das Glühen bietet jedoch in analytischer Beziehung mannigfache Nachtheile, da es uns die Bestandtheile der Knochen nicht unverändert überliefert und keine Garantien für die wirkliche Constitution der Mineralstoffe im frischen Knochen bietet.

„Das Fluorcalcium z. B. ist zwar ein recht beständiger Körper, es giebt jedoch beim Erhitzen mit Wasserdämpfen Fluorwasserstoff ab.“ Derselbe Vorgang, meint Gabriel, könne möglicherweise auch beim Veraschen fluorhaltiger organischer Substanzen vor sich gehen, wenn man ihnen nicht säurebindende Stoffe zusetzt. „Allerdings haben Brandt und Tappeiner im Gegensatz zu dieser Anschauung bei ihren Fluorbestimmungen im Harn, Koth und Knochen dieselben Resultate gefunden, gleichgültig, ob sie mit oder ohne Zusatz von Kalk veraschten.

„Unbedingt zu vermeiden ist aber das Glühen, wenn es sich darum handelt, die Frage nach einem etwaigen Gehalt der Knochen an chemisch gebundenem Wasser zu discutiren.“

Gabriel ist es gelungen, durch Digeriren der Knochen in einer Lösung von 30 g Kaliumhydroxyd in 1000 ccm Glycerin die organische Substanz vollständig auszuziehen, und seine vergleichenden Analysen der auf diese Weise erhaltenen Rückstände mit den durch Veraschen gewonnenen ergaben übereinstimmende Resultate.

Erwähnenswerth ist, dass Gabriel in dieser Behandlung der Zähne auch ein ausgezeichnetes Mittel fand, Schmelz und Dentin quantitativ von einander zu trennen.

Uebereinstimmend mit Gabriel hat Verfasser eine Beobachtung gemacht, der bislang keine Erwähnung geschehen ist. Beim längeren, stärkeren Glühen von Schmelz sowohl als Dentin im Gebläse findet man meistens die Asche röthlich gefärbt, namentlich am Boden und den Wandungen des Platintiegels, und mit dunkelrothen Pünktchen gesprenkelt, welche, wie Gabriel schreibt,

1) Zeitschrift f. physiol. Chemie, XVIII, Heft 3 u. 4, S. 274.

den Eindruck erwecken, als ob die die Färbung bedingende Substanz in scharfer localer Begrenzung vorhanden sei. Nach der Zusammensetzung der Asche könnte man eine rein weisse Farbe erwarten. Verfasser fand, dass nach Zusatz von kohlensaurem Ammoniak und schwachem Glühen diese röthliche Farbe einer rein weissen Platz machte. Eine Erklärung für diese Erscheinung kann Verfasser vorläufig nicht bringen, und auch die bisherigen Versuche Gabriel's, der sich auf die Untersuchungen Cossa's[1]) gestützt, welcher Metalle der Cer-Gruppe ausser in vielen Mineralien u. a. auch in der Knochenasche gefunden hatte, haben zu einem Ergebniss bislang nicht geführt.

Fluorbestimmung.

Als Verfasser derselben näher trat, waren die Angaben über die Maximalgrenzen des Gehaltes in den Zähnen noch so hoch bemessen, dass es wahrscheinlich erschien, durch präcisere, quantitative Methoden einem wesentlichen Unterschied in der Alterszusammensetzung der Zähne bez. des Fluors zu begegnen und womöglich eine Erklärung für den physikalisch und chemisch so sehr verschiedenen Härtegrad der harten Zahnsubstanzen darin zu finden.

Und insbesondere erschien die von Carnot angegebene Methode geeignet, für Untersuchung der Zahnsubstanzen Verwendung zu finden, nachdem E. Wrampelmeyer mit derselben 1.37 Proc. gefunden hatte.

Um so befremdlicher muss es daher erscheinen, dass die eigenen Resultate den von Wrampelmeyer durchaus nicht entsprechen, sich vielmehr denjenigen minimalen Werthen nähern, wie sie Gabriel durch 60 Versuche gefunden hat. Verfasser ist sich bewusst, mit aller Sorgfalt vorgegangen zu sein, um die Gefahren der Methode, wonach man ebenso leicht zu wenig als zu viel Fluorkieselkalium erhalten kann, zu vermeiden. Das erstere würde eintreten, wenn durch Feuchtigkeit im Apparate der Fluorkieselwasserstoff, ehe er das Fluorkalium erreicht, zersetzt würde; dasselbe könnte sich auch ereignen, wenn durch zu wenig Quecksilber im Auffangegefäss die Bildung des Doppelsalzes schon in

1) Cossa, Atti d. Reale Acc. dei Lincei, Ser. III, Bd. 3.

der in der Glasröhre befindlichen Fluorkaliumlösung vor sich geht, wodurch ausserdem die dünne Ausführungsöffnung derselben verlegt werden kann. Ebenso schwierig ist die Trennung des erhaltenen zarten Niederschlages von der Oberfläche des Quecksilbers, welch' letzteres in sehr fein vertheiltem Zustande dem Niederschlag anhaftet und von welchem die geringsten Partikelchen eine erhebliche Gewichtsdifferenz ergeben würden.

Gestützt auf die bislang auch analytisch angenommene Feuerbeständigkeit des Fluorcalciums und darin bestärkt durch die oben angegebenen Versuche Brandt's und Tappeiner's, hat Verfasser seine Untersuchungen mit Zahnasche angestellt.

Die generellen Analysen, mit Schmelz- und Dentinasche gesondert angestellt, ergaben jedoch so geringfügige Werthe, dass man, angesichts der oben angeführten Schwierigkeiten und des leicht möglichen Auftretens von Analysenfehlern, davon Abstand nehmen musste, dieselben auch auf die verschiedenen Altersstufen auszudehnen.

Der Gehalt an Fluor ist eben so gering, dass diejenigen Recht behalten, welche von Spuren von Fluor sprechen, und ein bestimmender Einfluss desselben auf den Härtegrad des Schmelzes und des Dentins erscheint demnach ganzlich unwahrscheinlich.

Schmelzasche.

4,0270 Substanz ergaben 0,0295 Fluorkieselkalium $= K_2SiF_6$, entsprechend 0,0136 Fluor.

In Procenten fast genau 0,5 Proc. Fluorcalcium oder 0,29 Proc. Fluor.

Dentinasche.

1,4005 Substanz ergaben 0,0383 Fluorkieselkalium entsprechend 0,0113 Fluor.

In Procenten 0,46 Proc. Fluorcalcium oder 0,25 Proc. Fluor

Bestimmung der Phosphorsäure.

Bei dem Gange der Aschenanalyse folgte Verfasser dem von Hoppe-Seyler[1] vorgeschlagenen Wege, wonach die Phosphor-

1) Hoppe-Seyler, Handbuch d. chem. Analyse, S. 218

säure aus der essigsauren Lösung der Zahnaschen nach Ausscheidung der Erdalkalien durch Fällung mit Magnesiamixtur bestimmt wird. Da der vorangegangenen Operationen wegen Analysenfehler jedoch kaum zu vermeiden sind, bediente sich Verfasser zur Controle der gefundenen Resultate der Wagner'schen[1]) Molybdänmethode, die durchweg etwas höhere Resultate als die erstere ergab. Diese letzteren sind:

a) Schmelz.

	6jähr. Molar	Normaler	Seniler
Zur Verwendung	0,4410	0,5488	0,3954
P_2O_5	0,1627	0,2042	0,1345

In Procenten:

6jähriger Molar	Normaler	Seniler
36,89	37,2	36,26

b) Dentin.

	6jähr. Molar	Normales	Seniles
Zur Verwendung	0,4033	1,3315	0,5399
P_2O_5	0,1524	0,5229	0,2162

In Procenten:

6jähriger Molar	Normales	Seniles
37,78	39,46	39,97

Kalkbestimmung.

Der Kalk wurde in üblicher Weise durch Fällung der essigsauren Lösung mit oxalsaurem Ammoniak bestimmt und nach starkem Glühen im Hempel-Ofen als Aetzkalk gewogen. Es fanden sich:

a) Schmelz.

	6jähriger Molar	Normaler		Seniler
		I.	II.	
Zur Verwendung	0,4410	2,0090	0,7143	0,6934
CaO	0,2319	1,0833	0,3556	0,3837

1) Fresenius 1882, S. 291.

In Procenten:

6jähriger Molar	Normaler		Seniler
52,58	54	53,75	55,37

b) Dentin.

	6jähr. Molar	Normales	Seniles
Zur Verwendung	0,5296	0,6917	0,6415
CaO	0,2823	0,3674	0,3430

In Procenten:

6jähriger Molar	Normales	Seniles
53,38	53,42	53,46

Ueber die Natur der phosphorsauren Kalkverbindungen herrschten bislang mancherlei Ansichten, aber schon Aeby kam auf Grund von Veränderungen, welche fossile Knochen erleiden, zu der Ueberzeugung, dass die Verbindung basischer Natur sein müsse. Nur durch eine spätere Sättigung des überschüssigen Kalkes mit Fluorwasserstoff erklärte er sich den hohen Gehalt fossiler Knochen und Zähne an Fluorcalcium.

Gabriel hat durch directe Versuche jene Ansicht Aeby's als richtig erkannt. Wenn er die in seinen Analysen von Rinderzähnen, Menschen-, Rinder- und Gänseknochen gefundenen Werthe durch die Aequivalentgewichte der betreffenden Stoffe dividirte und die Summen der Basen der so gefundenen Aequivalentzahlen mit der der Säuren verglich, so fand er:

1,9220 basische Aequivalente
1,8173 saure „
0,1047 basischer Ueberschuss

oder ca. 19 Gew.-Th. Basen auf 18 Gew.-Th. Säuren.

Das Fluorcalcium war seiner geringen Menge wegen hierbei unberücksichtigt geblieben. Da also die vorhandenen Säuren nicht den Gehalt an Basen voll zu sättigen vermögen, so kann nur ein schwach basisches Phosphat vorhanden sein, oder es liegt eine lose Verbindung von neutralem und basischem Salze vor.

Die Behandlung von Glycerinaschen mit Ammoniumcitratlösung ergab, dass dieselben nur etwa zur Hälfte durch letztere in

1) Kolbe's Journal f. prakt. Chemie, Bd. 5—7.

Lösung gingen. Da saure und basische Calciumphosphate sich im Citrat lösen, während die neutrale Verbindung unlöslich bleibt, so erscheint der Schluss auf ein Gemenge von basischem und neutralem Phosphat gerechtfertigt. Auf Grund dieser Versuche stellt Gabriel für das Kalkphosphat die folgende Formel auf, welche auf 15 Aequivalente Phosphorsäure 16 Aequivalente Kalk aufweist:

$$Ca_3(PO_4)_2 + Ca_5HP_3O_{13} + \text{Aqua}.$$

Magnesiabestimmung.

Die Magnesia, welche in den Zähnen als phosphorsaure Verbindung vorhanden ist, wurde nach Ausscheiden des Kalkes aus der essigsauren Lösung durch überschüssiges Ammoniak gefällt.

a) Schmelz.

	6jähr. Molar	Normaler	Seniler
Zur Verwendung	0,4410	2,0090	3,3721
$2MgO, P_2O_5$	0,0135	0,0474	0,0625
oder MgO	0,0048	0,0170	0,0225

In Procenten:

	6jähriger Molar	Normaler	Seniler
MgO	1,08	0,84	0,66

b) Dentin.

	6jähr. Molar	Normales	Seniles
Zur Verwendung	0,5296	0,4198	2,0957
$2MgO, P_2O_5$	0,0285	0,0280	0,1056
MgO	0,0108	0,0101	0,0381

In Procenten:

	6jähriger Molar	Normales	Seniles
MgO	2,41	2,41	1,81

Schluss.

Die Zusammenstellung der gefundenen Werthe ohne Rücksicht auf ihre chemische Verbindung untereinander ergiebt folgende Tabelle.

	Schmelz						Dentin				
	6jähriger Molar		Normaler			Seniler	6jähriger Molar		Normales		Seniles
Gewebswasser . .	2,45	2,15	1,33	1,09	1,12	1,34	10,46	10,15	9,04	9,32	9,23
Glühverlust	8,39	9,26	7,71	7,71	7,36	6,85	24,09	24,46	23,06	23,06	22,21
Summa	10,84	11,41	9,04	8,80	8,48	8,19	34,55	34,61	32,10	32,38	31,44
CaO	—	52,58	—	54	53,75	55,37	53,38	—	53,42	—	53,46
MgO	—	1,08	—	—	0,84	0,66	2,41	—	2,41	—	1,81
P_2O_5	—	36,89	—	—	37,2	36,26	37,38	—	39,46	—	39,97
F	—	0,29	—	—	0,29	0,29	0,25	—	0,25	—	0,25

Daraus geht hervor:

1) Es findet sowohl im Schmelz als im Dentin mit dem zunehmenden Alter eine Abnahme des Gewebswassers statt,
im Schmelz von 2,45 auf 1,09 Proc.,
„ Dentin „ 10,46 „ 9,04 „
In beiden Geweben ist die Differenz zwischen dem Kindesalter und normalen bei weitem bedeutender als zwischen normalem und senilem.

2) Entsprechend der Abnahme des Gewebswassers vermindert sich auch der Glühverlust, so dass man annehmen kann, dass ersteres hauptsächlich von der Anwesenheit der organischen Substanz abhängig ist.
Im Schmelz fällt dieselbe von 9,26 auf 6,85 Proc.,
„ Dentin „ „ „ 25,28 „ 22,22 „
Demnach fällt der Aschenrückstand
im Schmelz von 88,59 auf 91,81 Proc.,
„ Dentin „ 65,39 „ 68,56 „
so dass also die Schwankung zwischen Kindes- und Greisenalter in beiden Geweben etwa 3 Proc. ausmacht.

3) Weit geringer sind die Altersunterschiede in den Mineralsubstanzen der Zähne. Die Summen derselben excl. Chlor und Kohlensäure variiren sowohl im Schmelz als im Dentin etwa um 1,7 Proc.

4) Davon ist die Magnesia der grössten Schwankung ausgesetzt, und zwar nimmt in beiden Substanzen der Magnesiagehalt stetig ab. Auffallend ist das Sinken derselben im Schmelz von 1,08 auf 0,66 Proc., während dasselbe im Dentin nur von 2,41 auf 1,81 abfällt.

5) Dagegen steigt der Kalkgehalt mit dem zunehmenden Alter; er variirt im Schmelz um ca. 1,42 Proc., im Dentin um 0,08 Proc. Normales und seniles Alter sind nur unwesentlich verschieden.

6) Einer ungleichmässigen Schwankung allein unterliegt der Gehalt an Phosphorsäure. Im Schmelz ist der Unterschied zwischen Kindes- und Greisenalter 0,63 Proc., im Dentin beträgt die Zunahme über 2 Proc.

7) Der Gehalt an Fluor scheint im Schmelz und Dentin gleich zu sein, denn die gefundene Differenz von 0,04 Proc. liegt noch in der zulässigen Fehlergrenze.

Bei der an und für sich geringen Menge desselben sind Altersunterschiede daraus nicht abzuleiten, ebensowenig wie derselbe bestimmend für den verschiedenen Härtegrad ist.

8) Die grössten Schwankungen in der Zusammensetzung der Zähne in den verschiedenen Altersstufen wird durch die Summe des Gehaltes an Gewebswasser und organischer Substanz ausgedrückt, die mit zunehmendem Alter stetig fällt, während die Zusammensetzung der Mineralstoffe unter sich erheblich geringere Schwankungen aufweist.

Für die gütige Erlaubniss, die vorliegenden Untersuchungen im chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Hannover ausführen zu dürfen, sowie für die bereitwilligst gewährte Anleitung und Unterstützung bei denselben sage ich Herrn Geh. Reg.-Rath Prof. Dr. Kraut meinen besten Dank.

Verfasser, geboren am 25. September 1850 zu Lüneburg als Sohn des Schulinspectors Oberlehrers C. Kühns, evang.-luth., besuchte daselbst das Gymnasium und die Realschule, widmete sich der Pharmacie während fünf und einem halben Jahre in seiner Vaterstadt und Dresden, trat darauf zur Zahnheilkunde über, deren technischer Ausbildung er in Hannover oblag. Nach absolvirten akademischen Studien an der Friedrich-Wilhelm-Universität in Berlin bestand derselbe vor der dortigen Kgl. Ober-Examinationscommission die zahnärztliche Staatsprüfung und liess sich am 8. Mai 1875 in Hannover als Zahnarzt nieder, seine Thätigkeit durch akademische Studien an der Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen und an der Technischen Hochschule zu Hannover unterbrechend.